NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. P.-A. FAVRE,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Marseille depuis 1854,
et à l'École préparatoire de Médecine et de Pharmacie de Marseille depuis 1856
Docteur en Médecine de la Faculté de Paris (1835).
Docteur ès-Sciences physiques (1853).
Agrégé de la Faculté de Médecine de Paris.
Ancien Professeur de Chimie à la Faculte des Sciences de Besançon (1854).
Ancien Préparateur de Chimie au Conservatoire des Arts et Métiers (Cours de M. Peligot.)
Ancien Chef des travaux de Chimie analytique à l'École Centrale des Arts et Manufactures



PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER, RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

Cette Notice a été rédigée pour répondre au désir de quelques Savants étrangers qui ont droit à toute ma déférence et qui souhaitaient de voir réunis les résultats de mes recherches thermochimiques. En attendant qu'il me soit permis de répondre plus complétement à leur pensée, je crois remplir un devoir en consignant ici, pour eux comme pour les protecteurs et amis de la science, qui, plus près de moi, ont accordé à mes études un si constant intérêt, le témoignage de ma profonde et durable reconnaissance.

P.-A. FAVRE.

Marseille, 10 Janvier 1862.



NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. P.-A. FAVRE.

THERMOCHIMIE.

Recherches sur les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques et moléculaires.

(En commun avec M. J.-T. SILBERMANN.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XVIII, page 695; tome XX, pages 1565 et 1734; tome XXI, page 944; tome XXII, pages 483, 823 et 1140; tome XXIII, pages 199 et 411; tome XXIV, page 1081; tome XXVI, page 595; tome XXVII, pages 56, 111, 158 et 362; tome XXVIII, page 627, et tome XXIX, page 449.)

Ces travaux ont été l'objet de dix-sept communications à l'Académie des Sciences. Le Mémoire qui les renferme avec d'autres travaux qui étaient restés inédits, a été publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIV, p. 357, t. XXXVI, p. 5, et t. XXXVII, p. 405. Ce Mémoire a valu aux auteurs un encouragement de l'Académie des Sciences.

Pour analyser ce travail qui comprend un champ d'exploration étendu, nous le diviserons de la manière suivante (1).

(1) *Voyez* n[os] 1 à 10 inclusivement.

1. *Recherches sur la chaleur de combustion d'un grand nombre de corps simples et composés.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXIV, page 357.)

Ce premier travail contient l'exposé de nombreuses expériences sur la chaleur de combustion de divers corps dans l'oxygène, savoir : du carbone à divers états (diamant, graphite, etc.), de l'hydrogène, du soufre, du sulfure de carbone, des divers composés gazeux du carbone et de diverses matières organiques bien définies. Il comprend aussi la combustion de l'hydrogène par le chlore.

La méthode et les appareils employés sont nouveaux. Ils permettent plus de simplicité et d'exactitude dans les déterminations.

Les auteurs rectifient le nombre donné par Dulong pour la combustion du charbon, et indiquent la cause de l'erreur de cet illustre physicien; celle-ci provenait de la formation inévitable d'oxyde de carbone qui échappait à la combustion. Ils prouvent que la chaleur de combustion d'un même corps varie avec son état physique (comme on le savait pour la chaleur spécifique).

Les expériences des auteurs démontrent que la loi de Dulong relative à la chaleur de combustion des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (loi qui serait d'une grande importance pour établir le pouvoir calorifique des combustibles), ne saurait être considérée comme exacte. Le gaz oléfiant seul d'après ces nouvelles expériences rentrerait dans cette loi.

Les expériences ont été faites sur un assez grand nombre de corps appartenant à diverses séries de composés chimiques homologues, tels que les carbures d'hydrogène $C^{2n} H^{2n}$, les alcools, les éthers et les acides correspondants.

Il en résulte une loi simple qui lie les chaleurs de combustion des corps d'une même série.

Il est démontré dans ce travail que les corps isomères appartenant à ces séries ne possèdent pas la même chaleur de combustion. Ainsi les éthers composés donnent plus de chaleur que les acides de la série $C^{2n} H^{2n} O^4$, avec lesquels ils sont isomères.

2. *Recherches sur la chaleur mise en jeu dans divers phénomènes de ségrégation chimique.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVI, page 5.)

Cette partie comprend l'exposé des recherches sur la combustion du charbon dans le protoxyde d'azote.

Ainsi que Dulong l'avait annoncé, le charbon brûlant dans le protoxyde d'azote dégage plus de chaleur qu'en brûlant dans l'oxygène pur. Les auteurs ont été conduits à déterminer la chaleur qui accompagne la dissociation des éléments du protoxyde d'azote lorsqu'on le soumet à une température très-élevée. Ils ont signalé les premiers le mode de décomposition de ce corps bien différent de celui qu'on admettait jusqu'alors.

Le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique qui jouent dans beaucoup de cas le rôle de radicaux, résistent, au contraire, à la décomposition à une température qui détruit le protoxyde d'azote. Le fait est hors de doute pour le bioxyde; quant à l'acide hypoazotique, qui n'est pas non plus décomposé en azote et oxygène, on ne saurait décider si, à la température la plus élevée qu'il a supportée, il ne s'est pas scindé en bioxyde d'azote et oxygène, corps qui ont dû nécessairement s'unir quand la température s'est abaissée.

Le dégagement de chaleur qui accompagne la décomposition de l'eau oxygénée, déjà signalé par Thenard, a été mesuré au calorimètre.

Les auteurs présentent quelques considérations relatives à l'état spécial des corps que les chimistes appellent l'*état naissant* pour expliquer l'anomalie apparente que présente le dégagement de chaleur qui accompagne certaines décompositions chimiques.

A la suite de quelques nouvelles déterminations, on trouve également dans cette partie du Mémoire l'évaluation des quantités de chaleur mises en jeu dans quelques modifications des corps par dimorphisme, par exemple dans la transformation de l'arragonite en chaux carbonatée rhomboédrique.

---

3. *Recherches sur les combinaisons opérées par voie humide.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 406.)

Dans ces recherches, qui comprennent un très-grand nombre de déterminations, les auteurs ont étudié la chaleur dégagée ou absorbée dans le phénomène d'hydratation et de dissolution des acides et des sels, dans la com-

binaison des acides avec les bases, des sels entre eux, dans la formation des sels acides et des sels basiques, dans les doubles décompositions au sein des liquides, dans la précipitation des métaux de leurs dissolutions salines.

Cette même Section comprend la détermination de la chaleur d'oxydation, de chloruration, bromuration, ioduration et sulfuration d'une série de métaux, et enfin la chaleur due à la formation de l'ammoniaque.

Les expériences ont été faites à l'aide d'un calorimètre à mercure dit *thermomètre à calories*, de l'invention des auteurs, et qui, à l'avantage de la précision, réunit celui d'une expérimentation rapide.

---

4. *Mémoire sur les effets thermiques dans leurs rapports avec l'affinité des corps et la stabilité des composés. Équivalents calorifiques.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 484.)

Ce Mémoire offre le résumé des expériences précédentes et fait ressortir plusieurs lois en rapportant les quantités de chaleur dégagées non plus à l'unité de poids des diverses substances, mais aux masses qui représentent leurs équivalents chimiques. Ces nombres sont ce que les auteurs ont appelé les *équivalents calorifiques;* ils n'ont donc aucun rapport avec ceux que M. Regnault a appelés *équivalents thermiques*, et qui ne sont autre chose que les équivalents chimiques satisfaisant à la loi des chaleurs spécifiques.

Les tableaux présentés dans ce Mémoire, relatifs aux composés binaires et salins, semblent aux auteurs de nature à rapprocher les effets de l'affinité des phénomènes thermiques. C'est ce qui ressort des rapprochements faits en partant des équivalents calorifiques. Ainsi le composé le plus stable et par conséquent celui dont les éléments sont unis par la plus grande affinité paraît être celui dont la formation a été accompagnée du plus grand dégagement de chaleur. Aujourd'hui qu'on sait, par les expériences de M. Grove, que l'eau est susceptible de se décomposer à une température à laquelle résiste l'oxyde de fer magnétique et l'oxyde de zinc, on ne s'étonnera pas de voir l'équivalent calorifique du zinc 42451 (c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée par 33^{gr} de zinc en s'unissant à 8^{gr} d'oxygène) supérieur à celui de l'hydrogène 34462. On voit aussi une différence considérable entre l'équivalent calorifique du chlorure d'argent, composé très-stable, et l'équivalent calorifique de l'oxyde d'argent, composé très-instable, etc.

Lorsque les composés formés par l'union de divers métalloïdes avec les

métaux se produisent en restant en dissolution dans l'eau, les quantités de chaleur dégagées suivent une loi très-simple. Ainsi, connaissant les nombres relatifs à l'oxydation d'une série de métaux et la chloruration, bromuration, etc., de l'un d'eux seulement, on peut calculer la chloruration, bromuration, etc., de tous les autres métaux. Il résulte implicitement de ce qui précède un moyen de déterminer théoriquement la chaleur fictive de dissolution d'un composé insoluble pour ramener par le calcul la chaleur de formation de ce composé à ce qu'elle serait dans le cas où il resterait en dissolution après s'être formé.

Relativement aux combinaisons salines, on trouvera une opinion nouvelle sur la constitution des sels neutres à l'état cristallisé; nous nous bornerons à faire ressortir quelques faits qui paraissent avoir de l'importance relativement à l'état de ces composés suivant qu'ils sont cristallisés ou en dissolution. Ainsi les expériences démontrent que les sels acides et les sels doubles ne se forment pas quand on se borne à mêler les dissolutions qu'on cherche à faire réagir en dehors de la proportion d'eau qui permet la cristallisation. M. Pasteur est arrivé à la même conclusion dans ses recherches optiques qui ont suivi les nôtres. Il a bien voulu faire ressortir cette concordance.

---

5. *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans certaines actions moléculaires opérées par les corps poreux.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 471.)

Ce premier travail comprend les expériences effectuées sur l'absorption des gaz acide chlorhydrique, sulfureux et carbonique par le charbon.

En comparant la chaleur latente de liquéfaction de l'acide sulfureux déterminée par eux à la chaleur résultant de la condensation de ce gaz dans les pores du charbon, les auteurs arrivent à cette conclusion : que l'effet calorifique pruduit par le corps poreux dépasse la chaleur dégagée par le changement d'état physique du corps passant à l'état liquide.

---

6. *Recherches sur les chaleurs spécifiques et latentes des corps.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 461.)

Les déterminations des chaleurs spécifiques ont particulièrement porté sur les liquides en partant de leur point d'ébullition. On a employé à cet

effet le calorimètre à mercure déjà cité. Les auteurs, sans prétendre à la remarquable précision des méthodes de M. Regnault, se sont proposé de fournir aux chimistes un procédé prompt et facile qui leur permît, tout en opérant sur une faible quantité de matière, de joindre un élément physique de plus à ceux que les chimistes ont l'habitude de déterminer, comme la densité des vapeurs, par exemple.

De la comparaison de quelques nombres insérés dans ce Mémoire avec les déterminations antérieures de M. Regnault ressort une concordance de nature à inspirer de la confiance aux expérimentateurs qui emploieraient ce calorimètre.

Entre autres résultats, la chaleur spécifique de l'iode liquide a été trouvée par les auteurs double de la chaleur spécifique de l'iode solide déterminée par M. Regnault. Cette même relation existe entre la chaleur spécifique de l'eau et celle de la glace.

Le même calorimètre se prête également à la détermination des chaleurs latentes; la connaissance de la chaleur latente de vaporisation de différents corps était un élément intervenant d'ailleurs dans les expériences des auteurs sur les chaleurs de combustion, pour partir d'un état comparable des substances à brûler. Aussi trouve-t-on dans ce Mémoire un assez grand nombre de déterminations de ce genre.

Ce même calorimètre peut s'appliquer avec quelques modifications à la détermination de la chaleur spécifique des gaz sous diverses pressions.

---

7. *Recherches sur la chaleur dégagée ou absorbée par la compression ou la dilatation des gaz.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 474.)

Ces déterminations appliquées aux divers gaz ont été exécutées à l'aide d'un appareil nouveau et en mesurant les variations brusques de température à l'aide d'un thermomètre de Bréguet. Entre autres faits qui résultent de ces recherches, on a été à même de constater pour la première fois la grande conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur : circonstance qui différencie ce gaz de tous les autres. Les recherches ultérieures de plusieurs physiciens ont depuis confirmé ce fait.

---

8. *Recherches sur l'influence que peut exercer l'insolation préalable des corps sur la chaleur dégagée dans l'action chimique.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 497.)

Les auteurs ont trouvé que le chlore préparé à la lumière directe ou dans l'obscurité, et pris d'ailleurs à la même température, ne dégage pas la même quantité de chaleur dans sa réaction sur une même dissolution de potasse concentrée.

---

9. *Recherches sur l'action des divers rayons du spectre dans les réactions chimiques opérées sous l'influence de la lumière solaire.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 500.)

Ces recherches, entreprises dans la voie ouverte par M. Draper, fournissent des résultats plus comparables en permettant d'étudier simultanément et à chaque instant, à l'aide d'une disposition spéciale, l'action de toutes les parties du spectre solaire.

Les auteurs ont été à même de constater des différences d'action tant pour le sens que pour l'intensité aux diverses heures du jour et suivant les conditions météorologiques.

---

10. *Étude des quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques opérées par le courant de la pile.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XXXVII, page 505.)

De ce premier travail, exécuté à l'aide de deux calorimètres à mercure, découle la proposition suivante :

Lorsqu'on introduit dans le circuit un voltamètre de résistance égale à celle d'un fil de platine de longueur déterminée, la chaleur dépensée est égale dans les deux cas, à la condition de tenir compte de la chaleur absorbée par la décomposition de l'eau.

---

11. *Recherches thermochimiques sur les combinaisons en proportions multiples.*

(Mémoire présenté comme Thèse originale de Chimie, 1853. — Journal de Chimie et de Pharmacie, tome XXIV, pages 241, 311 et 412.)

Dans ce travail les combustions dont j'ai mesuré les effets thermiques ont été presque toutes opérées à l'aide de l'acide hypochloreux dissous et employé en excès. Pour arriver à ces résultats, j'ai mesuré dans le calorimètre la chaleur mise en jeu par la décomposition de l'acide hypochloreux dissous en présence de l'acide chlorhydrique étendu. J'ai également déterminé la chaleur dégagée par la réaction du chlore sur la potasse donnant uniquement naissance à du chlorure de potassium et à de l'hypochlorite de potasse. Avec ces données et quelques éléments connus par des expériences antérieures, on détermine la chaleur mise en jeu par la ségrégation chimique du chlore et de l'oxygène dans l'acide hypochloreux dissous, laquelle intervient dans toutes les déterminations par oxydation. Remarquons tout de suite que cette ségrégation chimique se traduit en chaleur dégagée. Ce fait se reproduit pour les composés oxygénés du chlore étudiés.

Nous signalerons quelques-unes des conclusions qui découlent de ce travail :

Les quantités de chaleur dégagées par les composés successifs résultant de l'union de l'oxygène avec un métalloïde vont en augmentant à mesure que l'oxydation s'élève ; ces quantités ne sont pas proportionnelles au nombre d'équivalents d'oxygène fixé. Le dernier équivalent d'oxygène ajouté donne moins de chaleur que celui qui le précède.

Les composés de l'azote et de l'oxygène ne présentent pas les mêmes phénomènes ; ils peuvent donner lieu alternativement à une *absorption* ou à un *dégagement* de chaleur, au fur et à mesure que l'oxydation s'élève. Ces déterminations ont de l'intérêt en ce qu'elles interviennent dans la chaleur dégagée par la combustion de la poudre. L'auteur présente à ce sujet quelques considérations relatives aux poudres brisantes, dans lesquelles figurent les chlorates.

Dans ces recherches, comme dans les précédentes, on constate un effet calorifique supérieur dans la combinaison des éléments qui sont unis avec la plus grande affinité.

Pour le phosphore, les expériences ont porté sur les deux états allotropiques de ce corps ; le phosphore rouge a présenté une chaleur de combustion bien inférieure à celle du phosphore ordinaire, comme on pouvait le prévoir.

Aux déterminations antérieures sur le soufre à divers états, j'ai ajouté dans ce travail la chaleur de combustion du soufre insoluble dans le sulfure de carbone, signalé pour la première fois par M. Ch. Sainte-Claire-Deville, et du soufre huileux que j'ai retiré des hyposulfites.

Le soufre insoluble dans le sulfure de carbone dégage notablement moins de chaleur que le soufre ordinaire; il serait à ce dernier ce que le phosphore rouge est au phosphore ordinaire.

---

12. *Sur la condensation des gaz par les corps solides et sur la chaleur dégagée par les gaz dans l'acte de cette absorption.— Sur la chaleur latente de volatilisation de l'acide sulfureux, du protoxyde d'azote liquide et de l'acide carbonique solide.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXXIX, page 729.)

Ce travail, qui fait suite à un Mémoire antérieur cité plus haut, comprend les expériences faites sur l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, le protoxyde d'azote et l'acide carbonique.

Les expériences ont été faites à l'aide du calorimètre à mercure.

Les gaz ont été absorbés par des charbons qui provenaient de diverses essences de bois.

Le calorimètre à mercure s'est prêté avec une remarquable facilité à la détermination des chaleurs latentes de gazéification des corps, tels que l'acide sulfureux et le protoxyde d'azote liquides et l'acide carbonique solide. Ces deux dernières chaleurs latentes n'avaient pas encore été déterminées.

J'arrive aux conclusions suivantes :

1° Pour un même gaz, le coefficient d'absorption varie avec l'espèce de bois carbonisé, et aussi (mais à un degré moindre) avec des échantillons provenant de la même essence. Le même échantillon de charbon offre lui-même des variations. Les charbons de bois les plus lourds sont ceux qui absorbent le moins de gaz.

En partant du plus absorbable, on peut ranger les gaz dans l'ordre suivant : ammoniaque, acide chlorhydrique, sulfureux, protoxyde d'azote et acide carbonique. Cet ordre, qui est celui qui a été indiqué par de Saussure, se maintient quelle que soit l'essence du bois carbonisé.

2° A poids égal et en partant du gaz qui dégage le plus de chaleur en se condensant, les gaz peuvent être classés dans le même ordre.

3° La chaleur dégagée par 1 gramme d'acide sulfureux ou de protoxyde d'azote dépasse de beaucoup la chaleur de liquéfaction d'un même poids de ces gaz.

Pour l'acide carbonique, la chaleur dégagée par son absorption dans les pores du charbon dépasse celle qu'il dégagerait en se solidifiant.

Ces résultats, on le voit, dépassent ceux qu'assignent les calculs de M. Mitscherlich; en effet, pour l'acide carbonique, indépendamment du changement d'état, il resterait encore une part à faire à l'action thermique due à l'*affinité* dite *capillaire* par M. Chevreul.

4° Parmi les gaz étudiés, il n'y a que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque qui donnent lieu à des différences notables lorsqu'on fait varier l'espèce de charbon ou les échantillons d'une même espèce, ou même par suite de l'emploi successif d'un même échantillon. Les écarts sont surtout marqués pour l'ammoniaque. La chaleur dégagée par le gaz ammoniac, lorsqu'il est absorbé par l'eau ou par le charbon, permet d'assimiler la dissolution de ce gaz dans l'eau à sa condensation dans les pores du charbon, et rend compte des propriétés de l'eau ammoniacale.

5° En opérant sur certains gaz, l'acide carbonique par exemple, on obtient la même quantité de chaleur dégagée pour le même poids du gaz absorbé, quelle que soit la nature du charbon. Dans ce cas, la nature du charbon n'influe que sur le volume gazeux absorbé par les pores, mais à la condition d'absorber le gaz jusqu'à saturation du charbon. En effet, si l'on se borne à ne faire absorber qu'une fraction du volume qui correspond à la saturation, on obtient alors un effet calorifique supérieur à celui qui correspond à l'absorption maximum.

Ce dernier résultat indique bien que l'effet thermique est dû à une action spéciale du charbon et indépendante du changement d'état du gaz.

---

13. *Recherches sur l'affinité chimique* (Ire Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome L, page 1150.)

---

14. *Recherches sur l'affinité chimique* (IIe Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome LI, page 316.)

Ces recherches, dont la première partie a été faite avec la collaboration d'un de mes élèves, M. du Queylard, ont porté sur les effets thermiques qui

accompagnent l'action de l'eau et de l'alcool en proportion croissante sur un grand nombre de substances, telles que l'acide sulfurique, divers sels minéraux dissous et divers alcools mono ou polyatomiques.

Ces recherches et quelques autres encore inédites conduisent aux conclusions suivantes :

1° En formant un nouveau type ou en modifiant un type par substitution, l'affinité se montre avec ses caractères bien connus : elle met en jeu des équivalents entiers ; et lorsqu'on fait réagir successivement des fractions égales d'équivalent, les réactions fournissent des quantités de chaleur égales.

2° Il n'en est plus de même lorsque le type ainsi formé ou modifié vient à réagir sur un dissolvant, l'eau par exemple, sans qu'il puisse se former un produit cristallisé. Alors on ne trouve plus les caractères que l'on est habitué à prêter à l'affinité ; il y a bien dans ce cas un phénomène d'attraction, mais qui n'est plus du même ordre que le précédent. Cette attraction ne compte plus, si l'on peut s'exprimer ainsi, les équivalents qu'elle met en jeu ; elle semble agir sur des masses qui n'obéissent plus à la loi des proportions multiples, et cette force ne paraît alors avoir d'autre limite d'action que celle qui correspond à la force élastique de la vapeur d'eau à la température ordinaire : aussi quand on fait réagir successivement des fractions égales d'équivalent, quelque faibles qu'elles soient, les quantités de chaleur ne sont plus égales.

3° Pour arriver à un état d'équilibre, les corps que l'on a mélangés dégagent ou absorbent de la chaleur, quelle que soit la quantité des matières mises en présence. Ce fait paraît jusqu'à présent fondamental.

4° Deux ordres d'action semblent se produire simultanément et marcher de front : une action d'attraction réciproque des molécules hétérogènes mises en présence, accompagnée d'un dégagement de chaleur et une action de diffusion qui produit un abaissement de température. Le nombre fourni par l'expérience est positif ou négatif suivant que la première ou la seconde de ces réactions prédomine. Ainsi lorsqu'on emploie l'alcool comme dissolvant, c'est le phénomène de diffusion qui semble l'emporter presque toujours.

5° Les dissolutions des sels qui cristallisent à l'état anhydre produisent toujours un abaissement de température lorsqu'on les étend d'eau.

6° Les dissolutions des sels qui cristallisent avec de l'eau produisent de la

chaleur ou en absorbent lorsqu'on les étend d'eau; et il semble, jusqu'à présent, que l'action attractive accompagnée d'un dégagement de chaleur prédomine lorsqu'on fait réagir une quantité d'eau peu considérable, tandis que le phénomène de diffusion tend à l'emporter à mesure qu'on ajoute une proportion plus forte de ce dissolvant.

7° Lorsqu'on mélange l'alcool vinique avec l'un de ses homologues, la quantité de chaleur absorbée est d'autant plus forte que l'alcool correspond à un hydrocarbure plus condensé. Quant aux alcools polyatomiques, on remarque que l'absorption de chaleur dépasse celle qui correspond aux alcools monoatomiques observés. La glycérine, alcool triatomique, donne de beaucoup l'effet le plus prononcé.

8° Dans la réaction de l'eau sur les alcools méthylique et vinique, il y a de la chaleur dégagée, et l'effet thermique le plus fort correspond à l'alcool de l'équivalent le plus faible.

9° Ainsi l'effet dû à la simple diffusion prédomine quand on mélange les alcools entre eux; l'effet thermique inverse est au contraire prédominant lorsqu'on mêle respectivement les divers alcools avec l'eau; et, comme l'on pouvait s'y attendre, le maximum de chaleur dégagée en présence de l'eau correspond à l'alcool méthylique, c'est-à-dire à celui qui, en vertu du phénomène de diffusion, absorbe le moins de chaleur.

---

15. *Recherches sur l'influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques* (Ire Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Academie des Sciences, tome LI, page 827.)

---

16. *Recherches sur l'influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques* (IIe Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome LI, page 1027.)

La troisième partie de ces recherches est en voie de publication; elle est relative à l'effet de la pression sur la solubilité des corps sans élever la température.

Les expériences ont été faites avec un appareil nouveau que je décris. Les expériences n'ont encore porté que sur des pressions qui n'ont pas dépassé 90 atmosphères.

Les pressions s'établissant dans cet appareil par le dégagement des gaz de l'électrolyse de l'eau formés dans un espace clos, il a fallu s'assurer préalablement que la pression ne mettait pas obstacle à l'action électrolytique. J'ai prouvé, et on pouvait le prévoir, qu'une pression de 90 atmosphères ne modifiait en rien l'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique et recevant l'action du courant. Contrairement à ce qui avait été annoncé, j'ai reconnu que, dans le cas où l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu a lieu en vase clos sous l'influence du zinc seul, il y a seulement ralentissement dans la production d'hydrogène, circonstance qu'il faut attribuer au simple obstacle mécanique de l'hydrogène adhérant au zinc.

Relativement à l'action de la pression sur la solubilité des corps solides, tels que la silice hydratée, par exemple, et divers sels, l'expérience prouve que cette solubilité ne varie pas sous cette influence. Ces résultats, loin d'infirmer les belles expériences de M. de Senarmont, semblent seulement démontrer que la pression n'intervenait qu'à raison de la température qu'elle permettait de communiquer à l'eau.

Je ne compte pas néanmoins limiter mes expériences à ces pressions; j'ai fait construire un appareil qui permettra de réaliser les pressions les plus élevées sans élever la température.

---

17. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (Ire Partie).

(Présentées comme Thèse originale de Physique en 1853. — Annales de Chimie et de Physique, tome XL, page 293.)

Après avoir rappelé et discuté les expériences de M. Joule, j'ai présenté les conclusions suivantes :

1° L'unique source des effets calorifiques produits par la pile est due aux actions chimiques engendrées par les éléments en activité.

2° Toutes les actions chimiques qui prennent naissance dans le couple voltaïque interviennent simultanément dans la production du courant.

3° Le dégagement de chaleur produit par le passage de l'électricité voltaïque à travers les conducteurs métalliques est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les éléments de la pile, pour former une somme égale à la chaleur totale, correspondant uniquement aux actions chimiques, et cela indépendamment de toute électricité transmise.

4° Les décompositions chimiques qui s'opèrent dans le couple voltaïque en activité, mettent toujours en jeu les mêmes quantités de chaleur qui accompagnent les ségrégations chimiques produites dans d'autres conditions.

5° La chaleur mise en jeu dans l'acte de ces décompositions résulte toujours d'un emprunt fait à la chaleur totale dégagée par les actions chimiques de l'appareil voltaïque.

L'étude des phénomènes thermiques, qui accompagnent la production des courants hydro-électriques, m'a conduit à présenter des vues qui me sont particulières, relativement à la direction du courant et au phénomène de transport apparent de l'hydrogène dans la décomposition de l'eau par exemple.

---

18. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (IIe Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXXIX, page 1212.)

Dans ce Mémoire, je prouve qu'on peut appliquer à une batterie voltaïque les lois précédemment formulées pour un seul couple. Je présente de plus les conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on place dans le circuit voltaïque un voltamètre pour déterminer une décomposition chimique quelconque, la chaleur confinée dans les couples est constamment diminuée de la chaleur mise en jeu dans la ségrégation chimique.

2° Je suis amené à considérer une batterie voltaïque, avec ses voltamètres, comme un système de couples dont les uns peuvent produire de la chaleur, et par suite de l'électricité, les autres n'en produisant pas ou pouvant même en dépenser. Ces trois cas correspondent respectivement : 1° au couple de Smée; 2° au voltamètre à électrodes de cuivre plongeant

dans le sulfate de cuivre ; 3° au voltamètre à électrodes de platine plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Enfin je montre comment on peut interpréter la loi de M. Faraday relative aux équivalents électriques.

---

19. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (IIIe Partie).

(Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences, tome XLV, page 56.)

Les recherches précédentes ayant établi par des mesures les liens qui rattachent la production de l'électricité à l'action chimique, j'ai été conduit à déterminer la relation qui existe entre le travail mécanique produit par l'électricité et la quantité d'action chimique qui lui a donné naissance.

Deux calorimètres ont fonctionné simultanément dans ce système d'expériences. L'un renfermait les couples voltaïques; il accusait la totalité de la chaleur due à l'action chimique en l'absence de tout travail extérieur à la pile.

L'autre calorimètre recevait une petite machine électromagnétique attelée à la pile et construite *ad hoc* par M. Froment ; il accusait la chaleur développée par la somme des résistances dans la machine en activité. J'ai prouvé que cette quantité de chaleur résultait d'un emprunt fait à la chaleur totale développée dans les couples.

Lorsque la machine électromagnétique fonctionnait pour soulever un poids, j'ai constaté que la somme des quantités de chaleur accusées par les calorimètres était plus faible que la chaleur correspondant à l'action chimique développée. J'ai dû en conclure que cette quantité de chaleur disparue avait été dépensée pour accomplir un travail que j'ai pu mesurer en kilogrammètres. Par suite je suis parvenu à déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur par une méthode tout à fait nouvelle.

Je crois donc pouvoir dire que ces recherches établissent la corrélation et l'équivalence des actions chimiques, calorifiques, électriques et mécaniques dont les manifestations ne seraient que la transformation d'un même agent.

---

20. *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XLVI, page 337.)

Pour contrôler les résultats précédents et restituer au calorimètre la chaleur dépensée, j'ai mesuré la chaleur dégagée par l'action d'un frein (construit *ad hoc*) placé dans le calorimètre et faisant équilibre au travail développé par la chute d'un poids.

---

21. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (IVe Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XLVI, page 658.)

Frappé de la faible quantité de travail fourni par la machine électromagnétique, relativement à la quantité de chaleur dépensée, j'ai cherché à me rendre compte de la part à faire à chacune des résistances inhérentes à l'emploi des machines employées jusqu'ici. Je démontre que la plus grande part des résistances doit être attribuée à la production des étincelles à l'interrupteur, au développement des extra-courants et au fait même de l'aimantation.

Les expériences consignées dans ce Mémoire m'ont conduit à comparer la chaleur produite par l'action chimique de la pile avec les quantités de chaleur correspondant aux résistances offertes par la totalité du circuit et calculées d'après la formule connue. Je me suis aperçu alors que ces deux quantités n'étaient pas égales et que pour rétablir l'égalité il fallait augmenter de $\frac{1}{6}$ environ le nombre correspondant à la totalité des résistances du circuit. Cette quantité reste confinée dans le calorimètre et s'ajoute à l'effet de la résistance calculée pour la pile.

Il est donc évident qu'une partie de la chaleur développée par l'action chimique ne passe pas dans le circuit et ne peut pas concourir à la production d'un travail utile du courant; on doit compter par conséquent une résistance de plus s'ajoutant aux résistances de natures diverses dont l'effet a été évalué.

Je poursuis en ce moment des recherches qui, je l'espère, pourront jeter quelque jour sur ce phénomène qui paraît dépendre d'actions chimiques consécutives de l'électrolyse et qui me semble susceptible d'éclairer la théorie de Davy relative à la constitution des acides.

---

22. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (Ve Partie).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XLVII, page 599.)

Ces recherches ont eu pour but de déterminer avec toute la précision possible la valeur du nouveau travail qui se produit dans le liquide de la pile et dont l'existence avait été constatée dans le Mémoire précédent. Ces résultats, qui avaient d'abord soulevé des objections de la part de M. de la Rive, ont depuis obtenu son adhésion sans réserve.

---

23. *Recherches thermochimiques sur les courants hydro-électriques* (VIe Partie).

(En commun avec M. Laurent.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome L, page 651. — Bibliothèque universelle de Genève, 1862.)

Ce Mémoire traite de l'influence des courants induits sur l'intensité des courants discontinus et sur le rôle que jouent les premiers dans les machines électromagnétiques. Les auteurs se sont appliqués à rechercher les moyens de diminuer les résistances dues à la production de courants induits dans le fil inducteur des bobines des machines électromagnétiques. Des expériences nombreuses et qui s'accordent avec celles de M. Matteucci ont démontré qu'en diminuant l'extra-courant, on augmente à la vérité l'intensité du courant inducteur, mais qu'on diminue considérablement l'aimantation.

Ces expériences mettent donc en évidence un vice inhérent au système actuel des machines électromagnétiques, puisqu'il semble que la partie du circuit qui aimante doit opposer une certaine résistance pour produire la réaction nécessaire à l'aimantation. C'est un sujet dont je m'occupe en ce moment.

On trouve dans ce même Mémoire une série d'expériences sur la résistance opposée par un électro-aimant au passage du courant discontinu, suivant la nature et la forme des pièces de fer ou d'acier qui s'aimantent.

Ce Mémoire sera complété par une étude de l'influence des courants in-

duits déterminés par l'approche des armatures dans le fonctionnement des machines électromagnétiques. C'est un sujet dont je m'occupe en ce moment.

Qu'il me soit permis de faire remarquer que les recherches consignées dans ce Mémoire et dans les précédents de cette section (n^{os} **17** à **23**) tendent toutes vers un même but, l'étude des conditions de fonctionnement des machines électromagnétiques actuelles pour arriver à établir les principes qui doivent présider à leur construction.

CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

24. *Recherches sur les carbonates de cuivre.*

(Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome X, page 116; 1844.)

Ce travail présente les analyses de plusieurs carbonates de cuivre à composition définie, naturels ou artificiels. Il fait connaître un nouveau carbonate de cuivre hydraté

$$2CuO,CO^2, 2HO = CuO, CO^2 + CuO, 2HO.$$

On a constaté une moins grande stabilité dans les carbonates artificiels que dans les carbonates naturels de même formule.

Les hydrocarbonates de cuivre soumis à l'action de la chaleur perdent simultanément leur eau et leur acide carbonique; ces deux corps possèdent donc pour l'oxyde de cuivre une affinité à peu près égale.

Enfin l'analyse du carbonate de cuivre ammoniacal conduit à la formule

$$CuO,\ H^3Az,\ CO^2,$$

dans laquelle on peut voir un carbonate de *cuprammonium* $\left.\begin{matrix}H^3\\Cu\end{matrix}\right\} AzO, CO^2$.

25. *Recherches sur les carbonates d'ammoniaque et de zinc et d'ammoniaque et de magnésie.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome X, page 474.)

Ce travail indique l'existence d'un carbonate de magnésie et d'ammoniaque de la formule

$$MgO, CO^2 + AzH^4O, CO^2 + 4HO.$$

Quant au nouveau carbonate de zinc ammoniacal, sa formule est représentée par

$$ZnO, CO^2 \left\{\begin{matrix}H^3\\Zn\end{matrix}\right. AzO, CO^2,$$

qui représente un carbonate double de zinc et de *zincammonium*. Ces faits comptent parmi les premiers signalés dans ce système d'idées.

Ces analyses sont accompagnées de quelques observations relatives à l'action de l'eau sur le carbonate neutre de magnésie.

---

26. *Recherches sur l'équivalent du zinc.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome X, page 163.)

Cette détermination a été faite d'après 1° l'analyse de l'oxalate de zinc, en s'appuyant sur l'équivalent du carbone; 2° en décomposant l'eau par le zinc et l'acide sulfurique et dosant l'eau produite par la combustion de l'hydrogène dégagé.

---

27. *Recherches sur la mannite et sur l'acide lactique.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XI, page 71.)

Ce travail comprend l'analyse d'une combinaison de mannite avec l'oxyde de plomb $2PbO, C^6H^5O^4$. Ainsi la mannite perd deux équivalents d'eau en se combinant avec l'oxyde de plomb.

Ce travail comprend également l'analyse d'un sulfomannitate de plomh $4PbO, 2SO^3, C^6H^5O^4$.

---

28. *Recherches sur la dessiccation des gaz.*

(Annales de Chimie et de Physique, tome XII, page 223.)

Ces recherches ont été entreprises pour constater dans quelles conditions il suffit de placer un gaz pour le dessécher complétement sans exagérer le développement de tubes qui contiennent les matières desséchantes. Ces recherches étaient une conséquence des expériences pour la détermination de l'équivalent du zinc.

Par l'emploi de moyens spéciaux, j'ai pu m'assurer que les gaz soumis à l'expérience étaient parfaitement secs.

---

29. *Sur un nouvel oxyde de cuivre* $Cu^5O^3 = 2Cu^2O, CuO$, *dit* oxyde intermédiaire.

(En commun avec M. Maumené.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XVIII, page 658.)

Cet oxyde a été obtenu en chauffant le bioxyde de cuivre à une température qui est à peu près celle de la fusion de l'argent. La matière entre en fusion après avoir perdu de l'oxygène.

La connaissance de cet oxyde, indépendamment d'un intérêt théorique, est nécessaire pour éviter des erreurs dans le dosage du cuivre.

---

30. *Sur un nouveau chlorure de cuivre* $Cu^3Cl^2 = Cu^2Cl, CuCl$.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXVIII, page 629.)

Ce chlorure résulte de la combustion directe du cuivre dans le chlore. Il est mentionné dans un Mémoire sur les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 446).

---

31. *Recherches sur la composition de la sueur chez l'homme.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXXV, page 721.)

(Ce Mémoire a été inséré dans les Archives de Médecine, numéro de juillet 1853.)

Ce travail, commencé sous les auspices du Dr Louis Jecker, qui fut mon collaborateur et mon ami, a été publié après la mort de ce médecin éclairé, dont l'Académie a pu apprécier le dévouement à la science.

A l'aide de dispositions particulières et en prenant certaines précautions, l'auteur a pu recueillir jusqu'à 90 litres de sueur : ce qui lui a permis, dans une série d'expériences, d'opérer sur un extrait provenant de 55 litres et de donner pour la première fois une analyse précise et minutieuse.

Entre autres produits dont il signale l'existence dans la sueur, l'auteur a mis hors de doute l'existence de l'acide *lactique* qu'il a analysé dans son sel de zinc; il a fait connaître un nouvel acide azoté, l'acide *sudorique*, dont il a donné la composition élémentaire dans son sel d'argent; il a pu extraire de la sueur de *l'urée* cristallisée, etc.

Un travail sur la variation des principes constituants de l'urine des goutteux est resté inachevé par suite de la mort de M. Jecker; mais un résultat était déjà acquis, c'est la diminution de l'acide urique dans les urines avant l'accès et son augmentation à la fin et après l'accès.